

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319482

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

G09F 9/30

H01L 33/00

H05B 33/14

(21)Application number : 07-205966

(71)Applicant : PHILIPS ELECTRON NV

(22)Date of filing : 11.08.1995

(72)Inventor : BOERNER HERBERT F DR  
KYNAST ULRICH  
BUSSELT WOLFGANG  
HAASE MARKUS

(30)Priority

Priority number : 94 4428450  
94 94202340Priority date : 11.08.1994  
17.08.1994

Priority country : DE

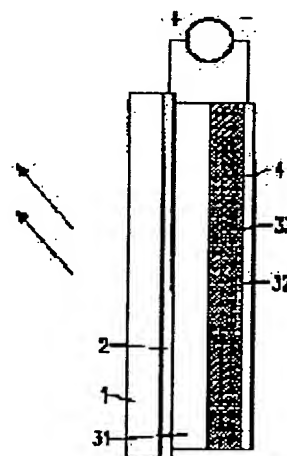
EP

## (54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an org. electroluminescent element of high luminous efficiency and high effective life using a specific element comprising a substrate layer, a light transmission electrode layer, a functional optoelectronic layer, and a second electrode.

SOLUTION: This org. electroluminescent element is equipped with a substrate layer 1 (a), a first light transmission electrode layer 2 (b), one or more functional optoelectronic layers (c) [a layer contg. one or more materials selected from the group consisting of one or more p-type org. materials 31 having one or more singlet states and one or more triplet states (described as singlet and triplet state hereunder) (1), luminous material 32 contg. one or more org. metal complexes comprising a rare earth metal ion in discharged state and an org. ligand in singlet and triplet state (2), and one or more n-type org. materials 33 in singlet and triplet state (3)], and a second electrode 4 (d), and the triplet condition of the lowest energy of the ligand is positioned in a lower level than the triplet state of the lowest energy of at least one of the n-type or p-type org. material and positioned in a higher level than the rare earth metal ion in discharged state.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-319482

(43)公開日 平成8年(1996)12月3日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
G 0 9 F 9/30	3 6 5	7426-5H	G 0 9 F 9/30	3 6 5 D
H 0 1 L 33/00			H 0 1 L 33/00	A
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-205966

(22)出願日 平成7年(1995)8月11日

(31)優先権主張番号 P 4 4 2 8 4 5 0 : 0

(32)優先日 1994年8月11日

(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(31)優先権主張番号 9 4 2 0 2 3 4 0 : 9

(32)優先日 1994年8月17日

(33)優先権主張国 オランダ (NL)

(71)出願人 590000248

フィリップス エレクトロニクス ネムロ  
ーゼ フェンノートシャップ  
PHILIPS ELECTRONICS  
N. V.

オランダ国 アインドーフエン フルーネ  
ヴァウツウエッハ 1

(72)発明者 ハーバート フリードリッヒ ベルナー

ドイツ連邦共和国 22609 ハンブルク

パローン-フォークト-シュトラッセ 89  
ツェー

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

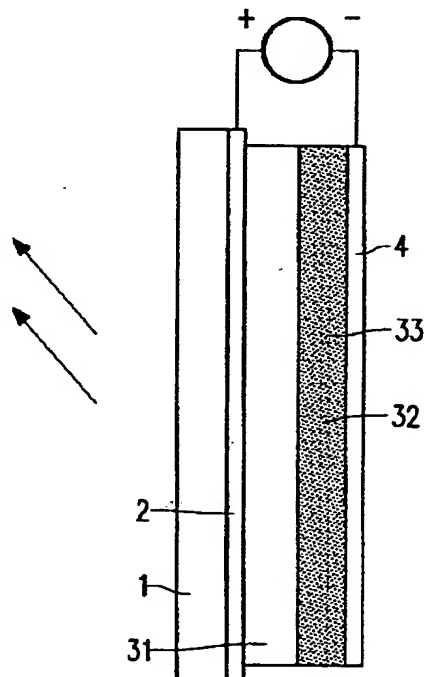
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセント素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、有効寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子。

【解決手段】 基板層1、第1光透過性電極層2、1個以上の機能性オプトエレクトロニック層であって1つ以上の一重状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のp型材料、希土類金属イオンと有機配位子とから成り、希土類金属イオンは放出状態を有し、有機配位子は1つ以上の一重状態および1つ以上の三重項状態を有する、1種以上の有機金属錯体を含有する発光材料32および1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のn型有機材料33のうちの1つ以上の材料を含有する層、および第2電極を具備配位子の最低エネルギーの三重項状態はn型有機材料およびP型有機材料の少なくとも一方の最低エネルギーの三重項状態より低いレベルに位置し希土類金属イオンの放出状態より高いレベルに位置する有機エレクトロルミネッセンス素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層構造を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、

- a) 基板層、
- b) 第1光透過性電極層、
- c) 1個以上の機能性オプトエレクトロニック層であって、
  - c1) 1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のp型有機材料、
  - c2) 希土類金属イオンと有機配位子とから成り、前記希土類金属イオンは放出状態を有し、前記有機配位子は1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する、1種以上の有機金属錯体を含有する発光材料、および
  - c3) 1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のn型有機材料のうちの1つ以上の材料を含有する層、および
  - d) 第2電極を具え、前記配位子の最低エネルギーの三重項状態は、前記n型有機材料および前記p型有機材料の少なくとも一方の最低エネルギーの三重項状態より低いレベルに位置し、かつ前記希土類金属イオンの放出状態より高いレベルに位置することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 p型有機材料および前記発光材料は第1均一層中に存在し、n型有機材料は第2層中に存在し、かつ前記p型有機材料の最低三重項状態は前記n型有機材料の最低三重項状態より低いレベルに位置することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 p型有機材料は第1層中に含有され、n型有機材料および前記発光材料は第2均一層中に含有され、かつ前記n型有機材料の最低三重項状態は前記p型有機材料の最低三重項状態より低いレベルに位置することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 p型有機材料は前記発光材料と共に第1均一層内に存在し、n型有機材料は前記発光材料と共に第2均一層内に存在することを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 1種以上のp型有機材料、前記発光材料および1種以上のn型有機材料は1個の均一層中に含有されており、前記n型およびp型の材料の酸化還元電位は前記発光材料の酸化還元電位より大きいことを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 1種以上のp型有機材料、1種以上のn型有機材料、および前記発光材料は、それぞれ別個の層のなかに配置され、かつ前記発光材料を含有する層は前記p型有機材料を含有する層と前記n型材料を含有する層との間に位置することを特徴とする請求項1記載の有

機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】 前記p型有機材料は、分子がドーブされている有機重合体、半導電性共役重合体、真性導電性有機重合体、またはp型有機単量体、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つの項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】 前記p型有機材料は希土類金属イオンの有機配位子によって形成されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つの項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】 前記n型有機材料は、分子がドーブされている有機重合体、真性導電性有機重合体、またはn型有機単量体、あるいはこれらの混合物であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一つの項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項10】 前記希土類金属イオンの配位子は、キレート環を形成する酸素、硫黄または窒素配位子であることを特徴とする請求項1～9のいずれか一つの項に記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項11】 前記p型有機材料はポリ(ビニルカルバゾール)であり、前記希土類金属イオンの錯体はユーロピウム(III)-フェナントロリン-トリテノイルトリフルオロアセチルアセトネートであり、前記n型有機材料は2-(4-ピフェニル)-5-(tert.ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)であることを特徴とする請求項1または3記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項12】 前記p型有機材料はポリ(N-ビニルカルバゾール)であり、前記希土類金属イオンの錯体はテルビニウム(III)-ジビピリジル-トリベンゾエート(Tb(benz)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub>)であり、前記n型有機材料は2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾールであることを特徴とする請求項1または6記載の有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機エレクトロルミネッセント素子、例えば、光標識、照明装置、固体画像増幅器または高情報量表示装置およびTV表示装置に用いられるエレクトロルミネッセントダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来技術のLEDは、普通、半導体ダイオード、すなわち該ダイオードの構成に、ドーブされた硫化亜鉛、ケイ素、ゲルマニウム、またはIII-V半導体、例えば、InP、GaAs、GaAlAs、GaP、またはGaNのような無機半導体に適当なドーバントが使用されているダイオードである。これらの半導体ダイオードは、p型にドーブされた結晶領域およびn型にドーブされた結晶領域を有する。代表的な例においては、先ず半導体を適切

にドーピングすることによりn型基板結晶を製造する。次いで、この基板結晶の上に、ドーピングレベルの高い、すなわち正孔密度の高い厚さ僅か1 $\mu$ mのp型領域を成長させる。

【0003】このp型層を透明電極で被覆し、n型層を通常の金属電極で被覆する。電圧を順方向に印加した場合に、電子はn型領域から、かつ正孔はp型領域からpn接合中に移動し、ここで電子と正孔とは再結合する、すなわち電子は価電子帯において正孔を満たす。再結合中に放出されるエネルギーは光子の形態で放射される。放射光の色は使用した半導体およびそのドーパントによって左右される。

【0004】放射材料が無機半導体でなく、有機導電材料である発光(luminescent radiation)源に関する研究が、数年にわたって行われている。

【0005】有機材料から形成された発光層を有するエレクトロルミネッセント素子は、無機材料から作られた光源より、いくつかの点で明瞭に優れている。利点は、このようなエレクトロルミネッセント素子は成形が容易であり、弾性が大きく、このため光標識および表示装置のような新規分野への適用が可能になることである。有機材料から形成されている発光層は、面積の広い平坦で極めて薄い層として容易に製造することができ、さらに製造のために少量の材料が必要であるにすぎない。また、このような発光層はその顕著な明るさの点で優れ、同時に操作電圧が低い。

【0006】さらに、放射光の色は、発光材料を選択することにより、約400nm〜約650nmという広い領域にわたって、変えることができる。これらの色は輝度が高い。

【0007】導電性有機材料と希土類金属の有機金属化合物との組み合わせは、発光源として既に使用されている。エレクトロルミネッセント素子は米国特許出願(US-A)第5,128,587号から知られており、この素子は層構造を有し、該層構造は、(a)可視光を透過する基板、(b)可視光を透過する第1電極、(c)可視光を透過するp型層、(d)ランタニドの有機金属錯体を含有する発光層、および(e)第2電極を具える。

【0008】この場合には前記p型層として有機または無機のp型半導体を使用することができ、前記有機金属錯体は励起状態においてこの有機金属錯体との付加錯体を形成することができる化合物からなる膜のなかに埋設することができる。このようなエレクトロルミネッセント素子の特徴は単色放射である。

【0009】上述のエレクトロルミネッセント素子の欠点は、その効率が低いことである。種々の実験グループによって発表された結果によれば、最初の試作品では供給電力の数千分の一未満が光に転換されるにすぎなかったが、しばらくしてから内部量子効率を約4%まで上昇させることができるようになり(「Nature」第365巻、

第628頁)、外部量子効率を4.2%まで上昇させることができた(「J. Appl. Phys.」72, 1957 (1992))。

【0010】また、有機材料を使用した既知のエレクトロルミネッセント素子は、発光効率が低く、これに伴って、電荷の漏洩および非放射性遷移のために、エレクトロルミネッセント素子に対する熱負荷が増大し、この結果時間が経過するにつれて前記素子が破壊される。

【0011】

10 【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、導電性有機材料および希土類金属の有機金属錯体が使用されていて、発光効率が高くかつ有効寿命の長い有機エレクトロルミネッセント素子を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明においては、層構造を有する有機エレクトロルミネッセント素子において、

a) 基板層、

20 b) 第1光透過性電極層、

c) 1個以上の機能性オプトエレクトロニック層であって、

c 1) 1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のp型有機材料、

c 2) 希土類金属イオンと有機配位子とから成り、前記希土類金属イオンは放出状態を有し、前記有機配位子は1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する、1種以上の有機金属錯体を含有する発光材料、および

30 c 3) 1つ以上の一重項状態および1つ以上の三重項状態を有する1種以上のn型有機材料のうちの1つ以上の材料を含有する層、および

d) 第2電極を具え、前記配位子の最低エネルギーの三重項状態は、前記n型有機材料および前記p型有機材料の少なくとも一方の最低エネルギーの三重項状態より低いレベルに位置し、かつ前記希土類金属イオンの放出状態より高いレベルに位置することを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子によって、上述の目的を達成する。

40 【0013】本発明は、電子と正孔との再結合の際に生成する励起子のうち、従来技術において使用されている一重項励起子のほかに、三重項励起子を発光に使用することにより、有機エレクトロルミネッセント素子の発光効率を増大させることができること、を見出したことに基づく。

【0014】従って、本発明のエレクトロルミネッセント素子は、驚くほど増大した発光効率の点で優れており、さらに極めて良好な熱安定性を有し、しかも簡単な方法で製造することができる。

50 【0015】本発明においては、p型有機材料および前

記発光材料は第1均一層中に存在し、n型有機材料は第2層中に存在し、かつ前記p型有機材料の最低三重項状態は前記n型有機材料の最低三重項状態より低いレベルに位置するのが好ましい。

【0016】p型導体および所定の相対的エネルギー状態レベルを有する発光材料を含有する多機能性層を有するこのような層構造体においては、発光プロセスは特に大きな効率を示す。

【0017】さらに、p型有機材料は第1層中に含有され、n型有機材料および前記発光材料は第2均一層中に含有され、かつ前記n型有機材料の最低三重項状態は前記p型有機材料の最低三重項状態より低いレベルに位置するのが好ましい。また、上述の構成のものは極めて良好な発光効率を示す。

【0018】また、p型有機材料は前記発光材料と共に第1均一層内に存在し、n型有機材料は前記発光材料と共に第2均一層内に存在するのが好ましい。

【0019】上述の構成のものは、有機材料の三重項状態のエネルギーレベルとほぼ等しい位置において、最高効率を示す。さらに、これによって層構造体における材料の良好な相互適合性が達成される。

【0020】製造するのが特に容易である本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の1例においては、1種以上のp型有機材料、1種以上のn型有機材料、および前記発光材料は1個の均一層中に含有されており、前記n型およびp型の材料の酸化還元電位は前記発光材料の酸化還元電位より大きい。

【0021】本発明においては、1種以上のp型有機材料、1種以上のn型有機材料、および前記発光材料は、それぞれ別個の層のなかに配置され、かつ前記発光材料を含有する層は前記p型有機材料を含有する層と前記n型材料を含有する層との間に位置するのが好ましい。

【0022】この例においては、3個の機能性層を別個に最適化することができる。この例においては、前記発光材料を含有する層を特に薄く作ることができ、これにより発光効率が増大する。

【0023】前記p型有機材料は、分子がドーブされている有機重合体、半導電性共役重合体、真性導電性有機重合体、またはp型有機単量体、あるいはこれらの混合物とすることができる。

【0024】本発明の特に好ましい例においては、前記p型有機材料は希土類金属イオンの有機配位子によって形成されている。この例においては、正および負の電荷キヤリヤの再結合は配位子の直ぐ上で生起する。この直接的なエネルギー伝達によって、効率の一層の改善が達成される。

【0025】前記n型有機材料は、分子がドーブされている有機重合体、真性導電性有機重合体、またはn型有機単量体、あるいはこれらの混合物とすることができる。特に、分子がドーブされている有機重合体、p型有

機重合体およびn型有機重合体は、熱的性質および電気的性質を別々に最適化することができる。単量体を含有する層は、普通、気相堆積法によって設けることができるので、極めて容易に製造することができる、という利点を有する。

【0026】さらに、前記希土類金属イオンの配位子は、キレート環を形成する酸素、硫黄または窒素配位子であるのが好ましい。このような錯体は顕著なエネルギー伝達の点および純粋な色を生じる可能性の点で優れている。

【0027】本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の好適例においては、前記p型有機材料はポリ(ビニルカルバゾール)であり、前記希土類金属イオンの錯体はユーロビウム(III)-フェナントロリン-トリテノイルトリフルオロアセチルアセトネートであり、前記n型有機材料は2-(4-ビフェニル)-5-(tert.ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)である。

【0028】他の好適例においては、前記p型有機材料はポリ(N-ビニルカルバゾール)であり、前記希土類金属イオンの錯体はテルビウム(III)-ジ-ビピリジル-トリベンゾエート(Tb(benz)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub>)であり、前記n型有機材料は2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PPD)である。

【0029】

【発明の実施の形態】次に、本発明を、図面を参照して例について説明する。図1~4に示すように、本発明の有機エレクトロルミネッセント素子は、基板層1、第1透過性電極層2、1個以上の機能性オプトエレクトロニック層3、および第2電極4を具え、前記オプトエレクトロニック層3はp型有機材料3、希土類金属イオンと有機配位子とから成る1種以上の錯体を含有する発光材料32、およびn型有機材料33からなる群からなる選定した材料を含有する。

【0030】作動中に2個の電圧に直流電圧を印加する。第1電極は正電位(アノード)であり、第2電極は負電位(カソード)である。普通、オプトエレクトロニック中間層3は、p型材料すなわち正孔伝導性材料31の層およびp型すなわち電子伝導性材料33の層という別個の2個の層によって形成される。この場合には、図2に示すようにp型層31、あるいは図1に示すようにn型層33、あるいは図3に示すようにp型層31およびn型層33は、さらに、希土類金属イオンと有機配位子とから成る1種以上の錯体を含有する発光材料を含有することができる。

【0031】図4に示す本発明の他の例においては、3種の材料は正孔の導体、発光層および電子の導体という3個の別個の層中に配置されている。これらの図面から分かるように、光透過性材料の板、例えば、ガラス板は常に基板1として作用する。基板1の上にアノード2を

厚さ数nmの薄膜として設ける。この薄膜も光透過性である必要がある。次いで、p型層の次にn型層を設けるか、あるいはp型材料とn型材料とを一緒にした層を設け、その後エレクトロルミネッセント層を設ける。これらの層の厚さは10~100nmとする。カソード4を設けることによって、有機エレクトロルミネッセント素子が完成する。

【0032】光透過性アノードからp型層中に正孔が注入される。このアノードとして適当な材料は、金属、金属酸化物、または電子に対する仕事関数(work function)の大きい導電性有機重合体である。その例は、インジウムがドーブされている酸化錫(TiO)、金またはポリアニリンの薄い光透過性層である。

【0033】分子がドーブされている有機重合体、真性導電性有機重合体、すなわちそれ自体導電性であることができる重合体、または導電性有機単量体を、p型層として使用することができる。このような重合体または単量体の最低三重項状態は、希土類金属錯体の配位子の最低三重項状態より高いレベルにある： $T_1^1 > T_1^1$  (ただし $T_1^1$ はp型導電性有機重合体の最低三重項状態であり、 $T_1^1$ は希土類金属錯体の配位子の最低三重項状態である)。真性p型導電性有機重合体の1例は、約23000cm<sup>-1</sup>の $T_1^1$ を有するポリ(N-ビニルカルバゾール)である。

【0034】従来、有機重合体は、電気産業および電子産業において絶縁材料または被覆材料として使用されている。それは、有機重合体が普通導電率が無視できる程の大きさであるからである。しかし、近年になって、ドーバントによって、すなわち正確に規定された不純物を該不純物がエレクトロニクス系における電流の導体としても挙動できるように導入することによって、有機重合体の導電性を変えることができるようになった。このようなドーブされている有機重合体としては、例えば、五フッ化ヒ素または沃素がドーブされているポリアセチレンがある。これらの重合体は金属光沢を有する。

【0035】他の種類のドーブされている有機重合体は、例えば、P. M. BorsenbergerおよびD. S. Weissが「Organic Photoreceptors for Imaging Systems」、Marcel Dekker、New York(1993)に記載しているような、いわゆる分子がドーブされている重合体(MDP)である。これらの重合体は、不活性な重合体マトリクス分子中に分子状に分散されている電荷を輸送できる単量体の二成分固溶体(solid solution)である。

【0036】p型導電性を有する極めて適当なMDP材料は、ポリメチルメタクリレートまたはビスフェノールA-ポリカーボネートのマトリクス中に、ドーバントとしてp型導体N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)を含む固溶体である。また、ポリ(p-フェニレンビニレン)およびその誘導体またはポリ

(メチルフェニルシラン)も、エレクトロルミネッセント添加剤を含まないp型層に適当である。しかし、エレクトロルミネッセント添加剤を含むこれらの層では、 $T_1$ 状態から非放射性遷移を形成することができることは欠点となる。

【0037】本発明で使用することができるp型有機単量体は、例えば、約24,500cm<sup>-1</sup>の $T_1^p$ を有するトリフェニルアミン、約24,000cm<sup>-1</sup>の $T_1^p$ を有するトリトルオールアミン、および約18,000cm<sup>-1</sup>の $T_1^p$ を有するトリフェニルジアミンである。また、適当なものはGがシクロヘキシレン、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>、-、または-(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>であって、nが1、2、3、4または5である組成を有する化合物である。これらのp型導体は約24,000cm<sup>-1</sup>の $T_1^p$ を有する三重項を有する。

【0038】また、真性導電性有機単量体および重合体、または分子状ドーバントが添加されている重合体も、n型導電層として用いられる。電子輸送層として適当な真性導電性有機単量体は、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボキシ-ビス-ベンズイミダゾール、2-(4-ビフェニル)-5-(tert.-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチル-PBD)、約20,500cm<sup>-1</sup>の $T_1^1$ を有する2-(4-ビフェニル)-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)、約23,500cm<sup>-1</sup>の $T_1^1$ を有する2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PPD)、および8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)である。

【0039】8-ヒドロキシキノリン-アルミニウム(Alq<sub>3</sub>)がドーブされているポリメチルメタクリレートを、n型分子がドーブされている有機重合体として用いることができる。

【0040】本発明で用いることができる分子がドーブされている他の有機重合体は、例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(tert.-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(ブチル-PBD)( $T_1 \approx 20,500\text{cm}^{-1}$ )および2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール(PPD)( $T_1 \approx 23,400\text{cm}^{-1}$ )のようなオキサジアゾール、または3,4,5-フェニル-1,2,4-トリアゾールおよび3-(4'-tert.-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4'-tert.-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾールのようなトリアゾールがドーピングされているマトリクスとしてのポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチロール、または、ビスフェノールA-ポリカーボネートにより形成される。

【0041】1個の有機層を用いる場合、すなわち、p型およびn型有機重合体または単量体が共通の均質層中に配置される場合には、分子がドーブされている重合体、例えば、p型物質がドーブされている重合体およびn型物質がドーブされている重合体を用いることができる。有利な組合せは、ポリメチルメタクリレート、ポリ



スチロール、またはビスフェノールA-ポリカーボネート中のブチル-PBDと、トリフェニルアミン、トリフェニルジアミン、またはトリトルオールアミンのような他の物質との組合せである。

【0042】前記発光材料は、酸素、硫黄、または窒素を含有する有機配位子と希土類金属との1種以上の金属有機錯体を含有する。金属有機錯体とは、ヘテロ原子を介して結合する前記有機配位子との錯体を意味する。放出光の所望の色によって、種々の希土類金属複合体をも用いることができる。また、昇華させることがないか、

【0043】希土類金属イオンとしては、例えば、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Tm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ または $\text{Pr}^{3+}$ を用いることができる。ユーロピウム錯体およびサマリウム錯体を使用した場合に得ることができる発光の色は赤であり、テルビウム錯体の場合には緑であり、さらにツリウム錯体およびジスプロシウム錯体の場合には青である。特に適当な錯体は一般的な組成式 $\text{SE}[\text{L}_1]_3[\text{L}_2]$ で表わされる希土類錯体である。この式において、SEは3価の希土類陽イオンであり、 $\text{L}_1$ は単座または二座の配位子とすることができる陰イオン配位子であり、 $\text{L}_2$ は単座または二座の配位子とすることができる中性配位子である。 $n$ はすべての希土類イオンの配位点が飽和するように選定するので、 $n$ は0、1、2、3または4の値をとることができ、 $\text{L}_1$ および $\text{L}_2$ は常に2種の異なる配位子である。 $\text{Eu}^{2+}$ についての対応する式は $\text{Eu}[\text{L}_1]_2[\text{L}_2]$ である。

【0044】 $\beta$ -ジケトンネート $\text{R}_1\text{C}(\text{OH})\text{CHCOR}_2$ は、配位子 $\text{L}_1$ を形成するのに特に適している。残基 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は $\text{F}_3\text{C}$ 、テノイル $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ 、フラノイル $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 、 $t$ -ブチルおよびパーフルオロ- $n$ -プロピル $\text{C}_3\text{F}_7$ とすることができる。 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ が $\text{CF}_3$ 残基である場合には、 $\beta$ -ジケトンネートヘキサフルオロ-アセチルアセトネート(hfa)が得られる。 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ が $t$ -ブチル残基である場合には、 $\beta$ -ジケトンネート2, 2, 6, 6, -テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン(thd)が得られる。

【0045】 $\text{R}_1$ がテノイル残基であり、 $\text{R}_2$ が $\text{CF}_3$ 残基である場合には、 $\beta$ -ジケトンテノイルジフルオロ-アセチルアセトネート(tifa)が得られる。 $\text{R}_1$ がフラノイル残基であり、 $\text{R}_2$ が $\text{CF}_3$ 残基である場合には、 $\beta$ -ジケトンフラノイルトリフルオロ-アセチルアセトネート(fffa)が得られる。 $\text{R}_1$ が $t$ -ブチル残基であり、 $\text{R}_2$ がパーフルオロ- $n$ -プロピル残基である場合には、 $\beta$ -ジケトン7, 7-ジメチル-1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-4, 6-オクタンジオン(FOD)が得られる。配位子として適当な他の $\beta$ -ジケトンは3-(トリフルオロメチルヒドロキシメチレン)-1-カンフルである。

【0046】特に有効な希土類のキレート形成性錯体は

配位子 $\text{L}_1$ ：有し、配位子 $\text{L}_2$ ：は安息香酸、ピコリン酸およびジピコリン酸のような芳香族カルボン酸の陰イオンである。配位子 $\text{L}_2$ は中性の配位子であって、この配位子は単座または多座の配位子とすることができる。単座配位子としては、ピリジンおよびその誘導体、トリアルキル、アルキルフェニル、およびトリフェニルフォスフィンオキシド、ジアルキル、アルキルフェニル、およびジフェニルスルホキシド、アルキル、アルキルフェニル、およびフェニルアミン、ならびにアルキル、アルキルフェニル、およびフェニルホスフェートを用いることができる。適当な多座配位子は、2, 2'-ビピリジン、2, 2', 6, 2'-テルピリジン、1, 10-フェナントロリンおよびN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンおよびその誘導体である。

【0047】上記希土類金属錯体の濃度は20モル%を超えないようにして、導電性有機重合体の輸送性に影響を及ぼさないようにする必要がある。これは希土類金属化合物がほとんど絶縁体であるからである。また、配位子自体が輸送性を有する配位子を用いることができる。かかる配位子は、例えば、ジフェニルアミン-2-カルボン酸またはジフェニルアミン-2, 2'-ジカルボン酸のようなジフェニルアミンまたはトリフェニルアミンのカルボン酸、ならびにフェナントロリン(phen)、ビピリジン(bipy)およびテルピリジンである。これらの配位子との錯体はp型導体である。

【0048】小さい仕事関数を有する金属がカソード材料として用いられる。この理由は、電子をカソードからn型層中に注入する必要があるからである。このような金属はアルミニウム、マグネシウム、およびマグネシウムと銀またはインジウムとの合金、ならびにカルシウムである。p型およびn型の層は溶液から、気相堆積、またはその場での重合により設けることができる。

【0049】希土類金属錯体は、それ自体が蒸発することができる場合には、昇華により堆積させることができ、場合によっては、導電性有機単量体と一緒に堆積させることができる。前記錯体を、導電性有機重合体と一緒に設ける場合には、共通の溶媒または溶媒混合物中で上述の2つの成分を溶解して単一の被覆溶液を形成する。

【0050】入力電力を光へ変換する際の1層良好な効率、本発明におけるような上述の材料の組合せを用いることにより達成される。この変換は、機能性中間層の両端間に印加した電圧が所定の閾値を超えた場合に開始される。次いで正電荷キャリア、すなわち、正孔がアノードから隣接層に注入される。同様に、負電荷キャリア、すなわち電子がカソードから注入される。

【0051】正孔と電子との再結合は、p型導電層とn型導電層との間の界面で、多少狭い領域において起こる。再結合の際に放出されるエネルギー $E_{rel}$ は次式で表



される：

$$E_{rec} = I - P_+ - A - P_- \approx I - A - 2P$$

上式において、Iは正孔の導体の分子イオン化エネルギーであり、Aは電子の導体の分子の電子親和力であり、 $P_+$  および  $P_-$  は、それぞれ、正孔および電子の分極エネルギーで、これらはほぼ等しいと見なすことができる。

【0052】この再結合のために、有機分子の励起エネルギーが再結合中に放出されるエネルギー $E_{rec}$ 以下である場合には、有機分子の電氣的に中性な励起状態が占められる。通常、これらの状態には、最低レベルに励起された一重項状態 $S_1$ ；および最低レベルの三重項状態 $T_1$ が含まれ、普通有機物質中においては $T_1$ は $S_1$ より下方に位置する。

【0053】これらの励起状態は個々の分子に局在していないが、隣接する分子間で交換され、従って材料中を通過して数百の分子層にわたって拡散することができる。これらの可動励起状態は励起子と呼ばれる。含まれる関連したエネルギーレベルに対応して、一重項励起子および三重項励起子がある。電子および正孔のスピンの逆平行である場合には、一重項励起子が発生し、これらの電子および正孔のスピンの平行である場合には、三重項励起子が発生する。 $S_1$ レベルおよび $T_1$ レベルの両方がエネルギー的に達成可能である場合には、三重項励起子の数は、種々の理由から一重項励起子の数の3倍になる。

【0054】従来技術によるエレクトロルミネッセント素子では、光量子は、一重項状態から基底状態に分子を遷移させる際にのみ生じる。三重項レベル $T_1$ から基底状態への放射遷移は禁止されている。この理由により、励起された $T_1$ 状態の寿命は極めて長く、そこで次いで競合する非放射性遷移によって $T_1$ 状態が緩徐に他の状態に移され、これにより熱エネルギーが放出される。 $T_1$ 状態から基底状態への放射遷移は、それ自体禁止されており、極めて低い温度、例えば、液体窒素の温度でリン光の形態において観察されるにすぎない。

【0055】従来技術による有機LEDは一重項状態のみを利用しており、従って効率が低い。既知の有機LEDでは、電極の境界面に注入された正孔および電子は、p型材料とn型材料との間の遷移にまで輸送される。本発明のエレクトロルミネッセント素子では、多量の空間電荷が蓄積して、電荷キャリアが再結合する。一重項状態および三重項状態とともにエネルギー的に達成できる場合には、このようにして1:3の比率の一重項励起子および三重項励起子が生じ、次いでこれらの励起子は材料中を通過して或る距離拡散することができる。これらの励起子はそのエネルギーおよびスピンを、低エネルギーレベルの低いエレクトロルミネッセントエミッタ分子に与える。次いで、これらの励起された分子は、基底状態への放射遷移を起こして所望の光量子を放出するか、あるいは非

放射性遷移においてエネルギーを失なって励起エネルギーを発光に寄与することなく失う。

【0056】従来技術のこのようなエレクトロルミネッセント素子の全効率は、注入された電荷キャリアとの再結合効率 $\phi_{rec}$ 、および生成した励起子が放射遷移を起こす確率 $\phi_{rad}$ からなる。

【0057】従って、従来技術によるエレクトロルミネッセント素子の場合の材料の組合せによる全効率は $\phi_{el} = \phi_{rec} \cdot 0.25 \phi_{rad}$ で表わされる。式中の係数0.25は一重項励起子の生成頻度を考慮したものである。

【0058】従って、再結合および励起子の放射減衰が確率係数1で起こる場合には、従来技術における有機LEDの発光効率の理論的上限は25%になる。従来技術のLEDの場合の上限は、一重項励起子のみが放射遷移を生じさせることができるという事実に基づく。

【0059】しかし、本発明においては、三重項励起子を使用して、生成した三重項状態から希土類金属イオンにエネルギーを移行させることができる。

【0060】このために、n型又はp型の有機単量体又は有機重合体を、低レベルの放出状態を有する希土類金属の有機金属錯体を含むエレクトロルミネッセント材料（放射体）に組み合わせる。希土類金属イオンの最低放出レベルは、有機配位子の一重項状態及び三重項状態より下方に離れて位置しているため、熱的に活性化された逆方向の移行が起こることはあり得ない。これらの希土類金属錯体においては、通常の一重項一重項遷移のほか、有機配位子の最低三重項状態からも中央の希土類金属イオンの放出レベルへのエネルギーの移行が許容される。

【0061】この付加的に許容されたエネルギー移行は、三重項励起子を利用して発光させることができるようにさせる。この条件は、種々の材料の三重項状態が互いに対して正しい位置に位置していることである。本発明における材料の組み合わせの選択にとって重要なのはエネルギー状態の絶対値ではなく、相対的位置である。

【0062】電子と正孔との再結合によって占められる三重項状態は、配位子の三重項状態より上方に位置している必要がある。これは、そうではない場合には、配位子へのエネルギーの移行が不可能になるからである。これらの条件が満たされている場合には、希土類金属錯体の分子は可視光線に変換される三重項励起子のトラップとして作用する。これらの遷移の量子効率是非常に大きくすることができ、例えば、Eu(tffa)、phen及びTb(benz)<sub>3</sub>bipy<sub>3</sub>の場合には約70%である。

【0063】本発明における材料の組合せによって得られる全効率は、次式で表すことができる：

$$\phi_{el} = \phi_{rec} \cdot 0.25 \phi_{radcomplex1} + \phi_{rec} \cdot 0.75 \phi_{radcomplex2}$$

1番目の項は一重項励起子からの寄与に関するものであ

る。2番目の項は本発明によって使用される三重項励起子からの寄与に関するものである。

【0064】本発明のエレクトロルミネセント素子は、p型重合体層およびn型重合体層の2個の別個の層から構成され、かつ一方の層の材料の最初に励起された三重項状態が他方の層より低いレベルに位置している場合には、三重項励起子はより低いエネルギーレベルの三重項状態を有する後者の層中に優先的に拡散する。このことは一重項励起子についても同様である。この層中に導入された希土類金属錯体のみが励起子のトラップとして作用することができ、しかも電気的入力エネルギーを光子に変換することができる。本発明においては、希土類金属錯体を少なくとも1個の有機層、すなわち $T_1^*$ 状態がより低いレベルに位置している層に添加する必要がある。

【0065】本発明の有機エレクトロルミネセント素子を製造するには、p型層、n型層及びエレクトロルミネセント層の効果的な配列を達成することができる種々の手段を使用することができる。

【0066】図1： $T_1^* > T_1^*$ ：三重項励起子は主としてn型層中に拡散するので、n型層は励起子トラップとして希土類金属錯体を含有している必要がある。従って、この場合には、 $T_1^* > T_1^*$ である。

図2： $T_1^* < T_1^*$ ：三重項励起子は主としてp型層中に拡散するので、p型層には励起子トラップとして希土類金属錯体を含有している必要がある。従って、この場合には、 $T_1^* > T_1^*$ である。

【0067】図3： $T_1^* \approx T_1^*$ ：三重項励起子はp型層及びn型層の両者のなかに拡散するので、この両者は励起子トラップとして希土類金属錯体を含有している必要がある。この場合には、 $T_1^* > T_1^*$ 及び $T_1^* > T_1^*$ である。一重項状態、三重項状態、又は放出状態の正確な位置は関連した化合物の吸収スペクトル又は発光スペクトルから得られる。

【0068】次に本発明を実施例および比較例について説明する。

#### 実施例1

約70rpmで回転させることにより、ITO被覆ガラス基板に次の混合物を被着させた：1mlのPVK（クロロベンゼン中の2%溶液として）；1mlのPBD（クロロベンゼン中の1%溶液として）；0.1mlのEu(tffa)<sub>3</sub>phen（クロロベンゼン中の1%溶液として）。乾燥後に、層の厚さは約100nmであった。次いで、厚さ20nmのカルシウム電極を10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて気相堆積させ、次いで厚さ200nmのアルミニウムで被覆した。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、明るい赤色のルミネッセンスが14V以上の電圧において現れ、これはユーロピウム特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0069】実施例2

約70rpmで回転させることにより、ITO被覆ガラス基板に次の混合物を被着させた：1mlのPVK（クロロベンゼン中の2%溶液として）；1mlのPBD（クロロベンゼン中の1%溶液として）；0.1mlのTb(benz)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub>（ジメチルホルミアミド中の1%溶液として）。乾燥後に、層の厚さは約100nmであった。次いで、厚さ20nmのカルシウム電極を10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて気相堆積させ、次いで厚さ200nmのアルミニウムで被覆した。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、明るい緑色のルミネッセンスが14V以上の電圧において現れ、これはテレビウム特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0070】実施例3

約10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて、ITO被覆ガラス基板上に、層を次の順序で気相堆積させた：TPDを50nmの層の厚さまで、正孔の導体として；Eu(tffa)<sub>3</sub>phenを発光材料として；Alq<sub>3</sub>を電子の導体として；20nmのカルシウムおよび200nmのアルミニウムを電極として。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、明るい赤色のルミネッセンスが7V以上の電圧において現れ、これはユーロピウム特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0071】実施例4

約10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて、ITO被覆ガラス基板上に、層を次の順序で気相堆積させた：TPDを50nmの層の厚さまで、正孔の導体として；Eu(tffa)<sub>3</sub>phenとPBDとを1：25の比で混合したものを50nmの層の厚さまで、発光材料として；Alq<sub>3</sub>を35nmの層の厚さまで、電子の導体として；20nmのカルシウムおよび200nmのアルミニウムを電極として。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、明るい赤色のルミネッセンスが7V以上の電圧において現れ、これはユーロピウム特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0072】実施例5

約10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて、ITO被覆ガラス基板上に、層を次の順序で気相堆積させた：TPDを50nmの層の厚さまで、正孔の導体として；Eu(tffa)<sub>3</sub>phenを30nmの層の厚さまで、発光材料として；Alq<sub>3</sub>を30nmの層の厚さまで、電子の導体として；20nmのカルシウムおよび200nmのアルミニウムを電極として。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、明るい赤色のルミネッセンスが13V以上の電圧において現れ、これはユーロピウム特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0073】実施例6

約10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて、ITO被覆ガラス基板上に、層を次の順序で気相堆積させた：TPDを50nmの層の厚さまで、正孔の導体として；Eu(tffa)<sub>3</sub>phenを30nmの層の厚さまで、発光材料として；Alq<sub>3</sub>

を50nmの層の厚さまで、電子の導体として;20nmのカルシウムおよび200nmのアルミニウムを電極として。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、初期にはAlq<sub>3</sub>の明るい緑色のルミネッセンスが7V以上の電圧において現れ、数分後に明るい赤色のルミネッセンスに変化した。この赤色ルミネッセンスはユーロピウムの特特性ラインのみから構成されていた。

#### 【0074】比較例

約70rpmで回転させることにより、ITO被覆ガラス基板に次の混合物を被着させた:1mlのPVK(クロロベンゼン中の2%溶液として);1mlのPBD(クロロベンゼン中の1%溶液として);0.1mlのTb(benz)<sub>3</sub>bipy<sub>2</sub>(ジメチルホルムアミド中の1%溶液として)。乾燥後に、層の厚さは約100nmであった。次いで、厚さ20nmのカルシウム電極を10<sup>-5</sup>ミリバールにおいて気相堆積させ、次いで厚さ200nmのアルミニウムで被覆した。電源の正極をITOに接続し、負極をカルシウムに接続した場合に、極めて弱い帯青色のルミネッセンスが18V以上の電圧において現れ、これはテルビウムの重なった弱い特特性ラインを有する幅の広いベーシック領域から構成されていた。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】2個の活性オプトエレクトロニック層を有する本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の第1の例の構造を示す説明図である。

【図2】2個の活性オプトエレクトロニック層を有する本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の第2の例の構造を示す説明図である。

【図3】2個の活性オプトエレクトロニック層を有する本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の第3の例の構造を示す説明図である。

【図4】3個の活性オプトエレクトロニック層を有する本発明の有機エレクトロルミネッセント素子の他の例の構造を示す説明図である。

#### 【符号の説明】

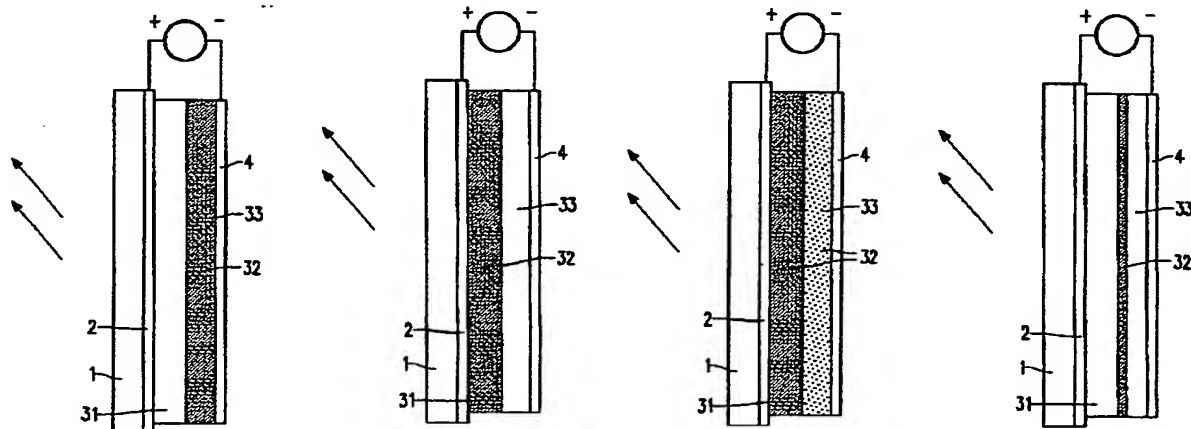
- 1 基板層(基板)
- 2 第1光透過性電極層(アノード)
- 3 オプトエレクトロニック層
- 4 第2電極(カソード)
- 31 p型有機材料層(正孔伝導性材料層)
- 32 希土類金属イオンと有機配位子とから成る1種以上の錯体を含む発光材料
- 33 n型有機材料層(電子伝導性材料層)

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 ウルリッヒ キナスト  
ドイツ連邦共和国 51259 レトゲン シ  
ュヴァーツフェルダー シュトラーセ 5  
アー

(72)発明者 ウォルフガング ブッセルト  
ドイツ連邦共和国 52076 アーヘン ビ  
ロールヴェーク 18  
(72)発明者 マルクス ハーゼ  
ドイツ連邦共和国 52066 アーヘン ベ  
ネデクティナーシュトラーセ 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**